

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-130822

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C 0 8 F 220/28

C 0 8 F 220/28

A 6 1 K 7/00

A 6 1 K 7/00

J

C 0 8 F 220/36

C 0 8 F 220/36

220/58

220/58

220/60

220/60

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-300353

(22) 出願日

平成9年(1997)10月31日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 川向 裕志

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(72) 発明者 織田 卓

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

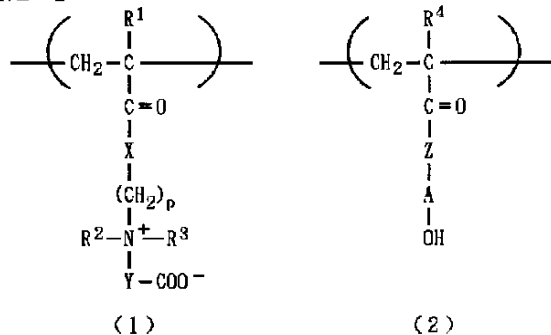
(74) 代理人 弁理士 有賀 三幸 (外3名)

(54) 【発明の名称】 親水性重合体及びこれを含有する保湿剤

(57) 【要約】

【解決手段】 一般式(1)で表される構造単位及び一般式(2)で表される構造単位からなり、重量平均分子量が500～500,000である親水性重合体及びこれを含有する保湿剤。

【化1】



[R¹ 及び R⁴ は H 又はメチル基を示し、X 及び Z は -NH- 又は -O- を示し、R² 及び R³ は水酸基が置換していてもよい C 1～10 のアルキル基を示し、Y は水酸基が置換していてもよい C 1～10 の2価の飽和炭化

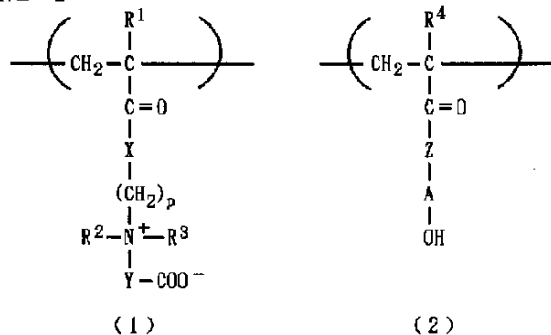
水素基を示し、p は 2～5 の数を示し、A は C 2～4 のアルキレン基を示す。]

【効果】 本重合体は、皮膚や髪に適用した場合、保湿能に優れると共にその効果が汗や水の影響を受けることなく、長時間にわたって持続し、しかも感触も良好であり、各種化粧品、洗浄剤組成物等の保湿剤として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) で表される構造単位及び一般式 (2) で表される構造単位からなり、重量平均分子量が 500～500,000 である親水性重合体。

【化 1】



〔式中、 R^1 及び R^4 はそれぞれ水素原子又はメチル基を示し、 X 及び Z はそれぞれ $-\text{NH}-$ 又は $-\text{O}-$ を示し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水酸基が置換していてもよい炭素数 1～10 のアルキル基を示し、 Y は水酸基が置換していてもよい炭素数 1～10 の 2 価の飽和炭化水素基を示し、 p は 2～5 の数を示し、 A は炭素数 2～4 のアルキレン基を示す。〕

【請求項 2】 構造単位 (1) と構造単位 (2) の重量組成比が 10：90～90：10 である請求項 1 記載の親水性重合体。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の親水性重合体を含む保湿剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、保湿能に優れ、その効果が汗や水によっても、また洗い流した後においても長時間持続し、しかも使用感が良好な親水性重合体及びこれを含有する保湿剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、毛髪や皮膚にしっとりとした感触を付与するために、化粧料や洗浄剤組成物の多くに各種保湿剤が配合されている。かかる保湿剤としては、グリセリン、プロピレングリコール、尿素、糖類のアルキレンオキシド付加物等が使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの保湿剤はいずれも、保湿性、感触等の点で必ずしも満足の行くものではなく、また汗や水により容易に拡散・流出し、その効果が持続しないという問題もあった。更に、リンス、ボディールンス等の洗い流して用いる化粧料や、界面活性剤を多く含む洗浄剤中においては、そのほとんどが洗い流されてしまい、本来の効果を十分に発揮できないことが多い。

【0004】 従って、優れた保湿性、感触等を有し、しかも汗や水によっても、また洗い流した後も保湿効果

が長時間にわたって持続する保湿剤の開発が望まれていた。

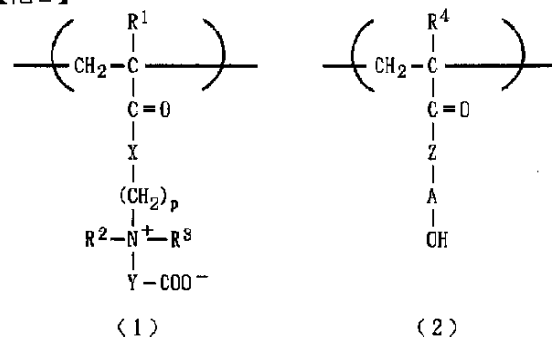
【0005】

【課題を解決するための手段】 かかる実情において、本発明者らは鋭意検討を行った結果、特定の構造単位を有する重合体が、各種化粧料や洗浄剤組成物に配合し、肌に使用した場合、優れた保湿性を示すと共に、その効果が長時間にわたって持続し、更に感触も良好であることを見出し、本発明を完成した。

10 【0006】 すなわち本発明は、一般式 (1) で表される構造単位及び一般式 (2) で表される構造単位からなり、重量平均分子量が 500～500,000 である親水性重合体及びこれを含有する保湿剤を提供するものである。

【0007】

【化 2】



【0008】 〔式中、 R^1 及び R^4 はそれぞれ水素原子又はメチル基を示し、 X 及び Z はそれぞれ $-\text{NH}-$ 又は $-\text{O}-$ を示し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水酸基が置換していてもよい炭素数 1～10 のアルキル基を示し、 Y は水酸基が置換していてもよい炭素数 1～10 の 2 価の飽和炭化水素基を示し、 p は 2～5 の数を示し、 A は炭素数 2～4 のアルキレン基を示す。〕

【0009】

【発明の実施の形態】 一般式 (1) 中、 R^2 及び R^3 で示される水酸基が置換していてもよい炭素数 1～10 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ヒドロキシエチル基等が挙げられ、特にメチル基、エチル基及びヒドロキシエチル基が好ましい。 Y で示される水酸基が置換していてもよい炭素数 1～10 の 2 価の飽和炭化水素基としては、メチレン基、アルキレン基及びアルキリデン基のいずれをも含み、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ヒドロキシエチレン基、2-ヒドロキシエチリデン基等が挙げられ、特にメチレン基及びエチレン基が好ましい。 p は 2～5 の数を示すが、特に 3 が好ましい。一般式

(2) 中、Aで示される炭素数2～4のアルキレン基としては、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基等が挙げられ、特にエチレン基が好ましい。

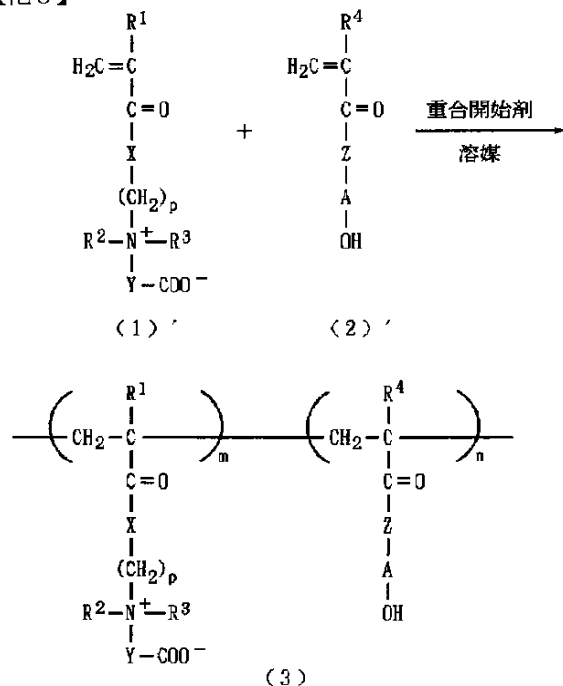
【0010】本発明の親水性重合体中に含まれる構造単位(1)と構造単位(2)の重量組成比は、特に限定されるものではないが、10:90～90:10、特に20:80～80:20の範囲にあるものが保湿能が高く、しかも感触も良好であり、好ましい。なお、本発明の親水性重合体にはブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体等のいずれも含まれる。

【0011】本発明の親水性重合体は、重量平均分子量が500～500,000である必要があるが、1,000～200,000であるのが保湿能及び感触の点で好ましい。

【0012】本発明の親水性重合体は、例えば下記反応式に従って製造することができる。

【0013】

【化3】



【0014】〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、X、Y、Z、A及びpは前記と同じ意味を示し、m及びnは重量平均分子量が500～500,000となる任意の正の数を示す。〕

【0015】すなわち、一般式(1)'及び(2)'で表されるモノマーを、重合溶媒の存在下、ラジカル重合開始剤を用いて共重合することにより、一般式(3)で表される構造を有する本発明重合体を得ることができる。

【0016】本反応に用いられるモノマー(1)'は、例えば特開平6-257348号公報等に記載の方法に

(3)

特開平11-130822

従って製造することができ、モノマー(2)'は、例えば特開平4-305860号公報、特開昭59-190280号公報等に記載の方法に従って製造することができる。共重合に用いられる重合溶媒としては、水、メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド等の極性溶媒が好ましく、特に水が好ましい。またラジカル重合開始剤としてはアゾ系ラジカル開始剤、例えばV-50(和光純薬社製)等の市販品を使用することができる。重合反応は30～100℃、特に40～80℃で行うのが好ましい。

【0017】かくして得られた本発明の親水性重合体は、皮膚や髪に適用した場合、保湿能に優れると共にその効果が汗、水等の影響を受けることなく長時間にわたって持続し、しかも感触も良好であり、各種化粧品や洗浄剤組成物の保湿剤として有用である。

【0018】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

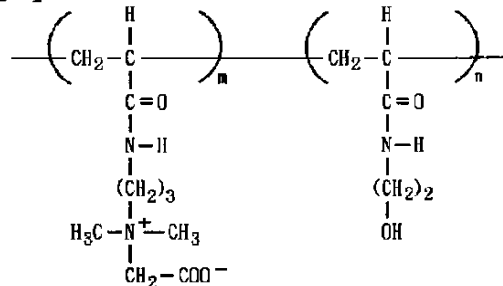
【0019】実施例1

20 冷却管を備えたセパラブルフラスコを窒素置換した後、N-(3-アクリルアミドプロピル)-N-カルボキシメチル-N,N-ジメチルアンモニウムヒドロキサイド塩10.72g、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド5g、V-50(和光純薬社製)0.1327g及び水140gを添加し、50℃に昇温し、9時間反応を行った。重合終了後、重合溶液を20倍量のアセトンに再沈殿し、沈殿物を濾取した。濾取した沈殿物を水に溶解し、凍結乾燥に付した後、共重合体13.3gを得た。NMR分析の結果、以下の構造を有する重合体であることを確認した。

30

【0020】

【化4】



【0021】NMR(200MHz, D_2O , ppm):

1.1-1.67(4H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}-\times 2$)

1.67-2.0(4H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}-\times 2, -\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)

2.9-3.28(10H, m, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$)

3.41-3.6(4H, m, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$)

50

3.74(2H,s,-N(CH₃)₂-CH₂-COO⁻)

分子量 (GPC,0.2M 磷酸バッファー,PEG換算) : Mw=7 万,Mn=5 万

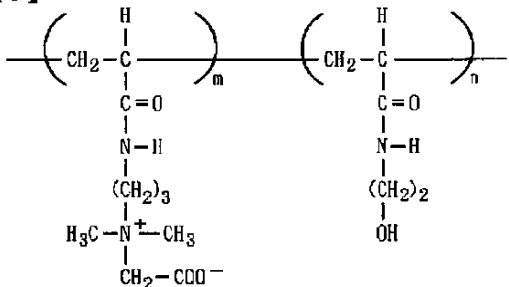
組成比 (NMRより) : 構造単位 (1) / 構造単位 (2) =62.1wt % / 37.9wt %

【0022】実施例2

冷却管を備えたセパラブルフラスコを窒素置換した後、N-(3-アクリルアミドプロピル)-N-カルボキシメチル-N,N-ジメチルアンモニウムヒドロキサイド塩 3.45 g、N-(2-ヒドロキシエチル) アクリルアミド 11.55 g、V-50 (和光純薬社製) 0.1237 g 及び水 140 g を添加し、50℃に昇温し、9時間反応を行った。重合終了後、重合溶液を20倍量のアセトンに再沈殿し、沈殿物を濾取した。濾取した沈殿物を水に溶解し、凍結乾燥に付した後、共重合体 12.8 g を得た。NMR分析の結果、以下の構造を有する重合体であることを確認した。

【0023】

【化5】



【0024】NMR (200MHz, D₂O, ppm) :

1.1-1.67(4H,m,-CH₂-CH-×2)

1.67-2.0(4H,m,-CH₂-CH-×2,-NH-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂-)

2.9-3.28(10H,m,-NH-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂-,-CH₂-CH₂-O H)

3.41-3.6(4H,m,-NH-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂-,-CH₂-CH₂-O H)

3.74(2H,s,-N(CH₃)₂-CH₂-COO⁻)

分子量 (GPC,0.2M 磷酸バッファー,PEG換算) : Mw=5 万,Mn=3.5万

組成比 (NMRより) : 構造単位 (1) / 構造単位 (2) =20.7wt % / 79.3wt %

【0025】実施例3

冷却管を備えたセパラブルフラスコを窒素置換した後、N-(3-アクリルアミドプロピル)-N-カルボキシメチル-N,N-ジメチルアンモニウムヒドロキサイド塩 13.5 g、N-(2-ヒドロキシエチル) アクリルアミド 1.52 g、V-50 (和光純薬社製) 0.074 g 及び水 140 g を添加し、50℃に昇温し、9時間反応を行った。重合終了後、重合溶液を20倍量のアセ

20

30

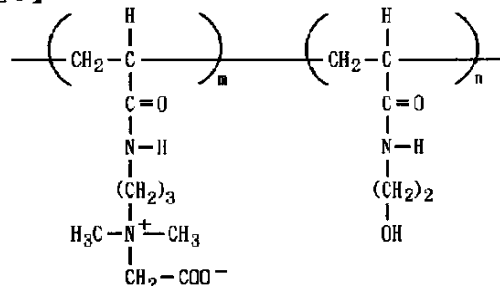
40

50

トンに再沈殿し、沈殿物を濾取した。濾取した沈殿物を水に溶解し、凍結乾燥に付した後、共重合体 16.2 g を得た。NMR分析の結果、以下の構造を有する重合体であることを確認した。

【0026】

【化6】



【0027】NMR (200MHz, D₂O, ppm) :

1.1-1.67(4H,m,-CH₂-CH-×2)

1.67-2.0(4H,m,-CH₂-CH-×2,-NH-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂-)

2.9-3.28(10H,m,-NH-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂-,-CH₂-CH₂-O H)

3.41-3.6(4H,m,-NH-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂-,-CH₂-CH₂-O H)

3.74(2H,s,-N(CH₃)₂-CH₂-COO⁻)

分子量 (GPC,0.2M 磷酸バッファー,PEG換算) : Mw=9 万,Mn=8 万

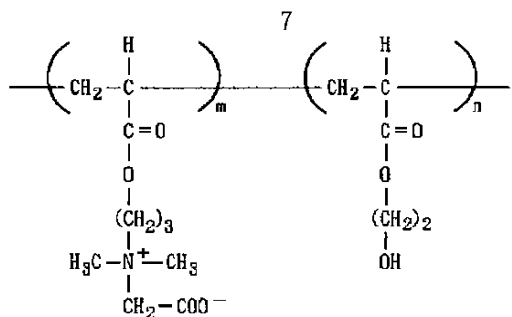
組成比 (NMRより) : 構造単位 (1) / 構造単位 (2) =85.5wt % / 14.5wt %

【0028】実施例4

冷却管を備えたセパラブルフラスコを窒素置換した後、N-(3-アクリロイルプロピル)-N-カルボキシメチル-N,N-ジメチルアンモニウムヒドロキサイド塩 10.76 g、N-(2-ヒドロキシエチル) アクリルアミド 5 g、V-50 (和光純薬社製) 0.1327 g 及び水 140 g を添加し、50℃に昇温し、9時間反応を行った。重合終了後、重合溶液を20倍量のアセトンに再沈殿し、沈殿物を濾取した。濾取した沈殿物を水に溶解し、凍結乾燥に付した後、共重合体 13.5 g を得た。NMR分析の結果、以下の構造を有する重合体であることを確認した。

【0029】

【化7】



【0030】NMR (200MHz, D₂O, ppm) :

1.1-1.67(4H, m, -CH₂-CH-×2)

1.67-2.0(4H, m, -CH₂-CH-×2, -O-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂-)

2.9-3.28(10H, m, -O-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂-, -CH₂-CH₂-OH)

3.41-3.6(4H, m, -O-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂-, -CH₂-CH₂-OH)

3.74(2H, s, -N(CH₃)₂-CH₂-COO⁻)

分子量 (GPC, 0.2M 磷酸バッファー, PEG換算) : Mw=7.5万, Mn=5万

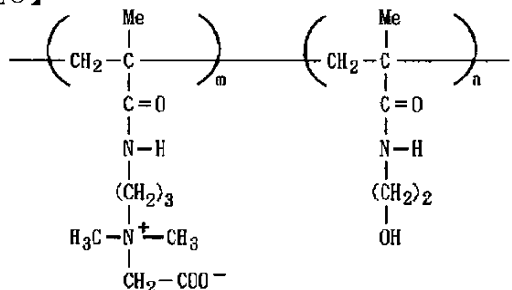
組成比 (NMRより) : 構造単位 (1) / 構造単位 (2) = 87wt% / 13wt%

【0031】実施例5

冷却管を備えたセパラブルフラスコを窒素置換した後、N-(3-メタクリルアミドプロピル)-N-カルボキシメチル-N,N-ジメチルアンモニウムヒドロキサイド塩 11.36g、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド 5g、V-50 (和光純薬社製) 0.1327g 及び水 140g を添加し、50℃に昇温し、9時間反応を行った。重合終了後、重合溶液を20倍量のアセトンに再沈殿し、沈殿物を濾取した。濾取した沈殿物を水に溶解し、凍結乾燥に付した後、共重合体 14.5g を得た。NMR分析の結果、以下の構造を有する重合体であることを確認した。

【0032】

【化8】



【0033】NMR (200MHz, D₂O, ppm) :

1.1-1.67(4H, m, -CH₂-C(CH₃)-×2)

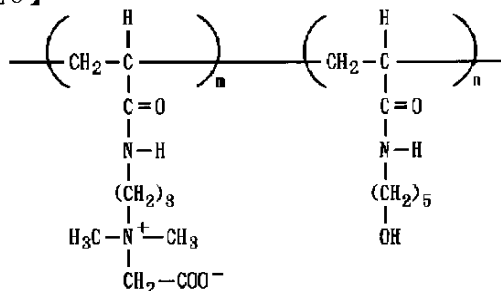
1.67-2.0(8H, m, -CH₂-C(CH₃)-×2, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂-)

2.9-3.28(10H, m, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂-, -CH₂-CH₂-OH)

- 10 冷却管を備えたセパラブルフラスコを窒素置換した後、N-(3-アクリルアミドプロピル)-N-カルボキシメチル-N,N-ジメチルアンモニウムヒドロキサイド塩 10g、N-(5-ヒドロキシペンチル)アクリルアミド 6g、V-50 (和光純薬社製) 0.089g 及び水 150g を添加し、50℃に昇温し、9時間反応を行った。重合終了後、重合溶液を20倍量のアセトンに再沈殿し、沈殿物を濾取した。濾取した沈殿物を水に溶解し、凍結乾燥に付した後、共重合体 13.4g を得た。NMR分析の結果、以下の構造を有する重合体であることを確認した。

【0035】

【化9】



30

【0036】NMR (200MHz, D₂O, ppm) :

1.1-1.67(10H, m, -CH₂-CH-×2, -CH₂-(CH₂)₃-CH₂-OH)

1.67-2.0(4H, m, -CH₂-CH-×2, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂-)

2.9-3.28(10H, m, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂-, -CH₂-(CH₂)₃-CH₂-OH)

3.41-3.6(4H, m, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂-, -CH₂-(CH₂)₃-CH₂-OH)

40

3.74(2H, s, -N(CH₃)₂-CH₂-COO⁻)

分子量 (GPC, 0.2M 磷酸バッファー, PEG換算) : Mw=5万, Mn=3万

組成比 (NMRより) : 構造単位 (1) / 構造単位 (2) = 65.2wt% / 34.8wt%

【0037】実施例7

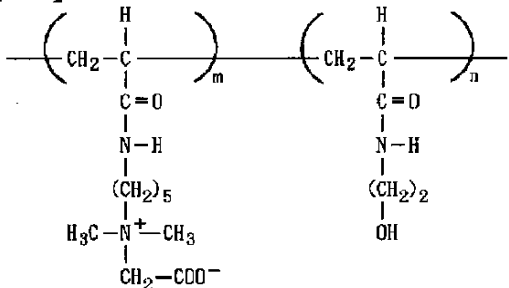
冷却管を備えたセパラブルフラスコを窒素置換した後、N-(5-アクリルアミドペンチル)-N-カルボキシメチル-N,N-ジメチルアンモニウムヒドロキサイド塩 13.5g、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリル

50

アミド 5.63 g、V-50 (和光純薬社製) 0.106 g 及び水 120 g を添加し、50℃に昇温し、9時間反応を行った。重合終了後、重合溶液を20倍量のアセトンに再沈殿し、沈殿物を濾取した。濾取した沈殿物を水に溶解し、凍結乾燥に付した後、共重合体 1.34 g を得た。NMR分析の結果、以下の構造を有する重合体であることを確認した。

【0038】

【化10】



【0039】NMR (200MHz, D₂O, ppm) :

1.1-1.67(10H, m, -CH₂-CH-×2, -NH-CH₂-(CH₂)₃-CH₂-N(CH₃)₂-)

1.67-2.0(4H, m, -CH₂-CH-×2, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂-)

2.9-3.28(10H, m, -NH-CH₂-(CH₂)₃-CH₂-N(CH₃)₂-, -CH₂-CH₂-OH)

3.41-3.6(4H, m, -NH-CH₂-(CH₂)₃-CH₂-N(CH₃)₂-, -CH₂-CH₂-OH)

3.74(2H, s, -N(CH₃)₂-CH₂-COO⁻)

分子量 (GPC, 0.2M 磷酸バッファー, PEG換算) : Mw=7万, Mn=5万

組成比 (NMRより) : 構造単位 (1) / 構造単位 (2) = 55wt% / 45wt%

【0040】実施例8

冷却管を備えたセパラブルフラスコを窒素置換した後、N-(3-アクリルアミドプロピル)-N-カルボキシメチル-N-メチル-N-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキサイド塩 10 g、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド 4.14 g、V-50 (和光純薬社製) 0.008 g 及び水 127 g を添加し、50℃に昇温し、9時間反応を行った。重合終了後、重合溶液を20倍量のアセトンに再沈殿し、沈殿物を濾取した。濾取した沈殿物を水に溶解し、凍結乾燥に付した後、共重合体 10 g を得た。NMR分析の結果、以下の構造を有する重合体であることを確認した。

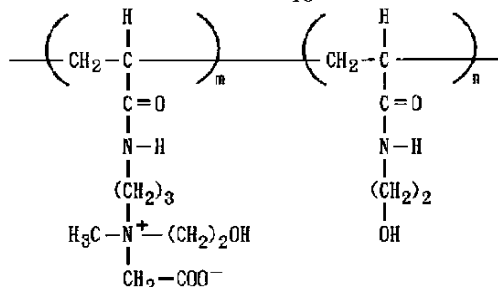
【0041】

【化11】

(6)

特開平 11-130822

10



10 【0042】NMR (200MHz, D₂O, ppm) :

1.1-1.67(4H, m, -CH₂-CH-×2)

1.67-2.0(4H, m, -CH₂-CH-×2, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂-)

2.9-3.28(12H, m, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂-, -CH₂-CH₂-OH×2)

3.41-3.6(6H, m, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂-, -CH₂-CH₂-OH×2)

3.74(2H, s, -N(CH₃)₂-CH₂-COO⁻)

20 分子量 (GPC, 0.2M 磷酸バッファー, PEG換算) : Mw=4万, Mn=3万

組成比 (NMRより) : 構造単位 (1) / 構造単位 (2) = 59wt% / 41wt%

【0043】試験例1

表1に示す各成分について、その保湿性及び感触を評価した。結果を表1に示す。

【0044】＜保湿性＞各試料の0.5%水溶液を調製し、20℃/44%RHでコンディショニングしたヒト前腕屈曲部に1cm²あたり10μlの試料溶液を塗布し、10分間放置する。この処理前後にSKICON-200 (IBS社製)を用いて表皮コンダクタンスを測定し、その比「処理後のコンダクタンス÷処理前のコンダクタンス」を保湿能として求めた。以上の操作を10回繰り返した結果を平均値として示す。また同処理部位を流水ですすぎ、タオルで水を拭き取った後に更に10分間放置し、同様に表皮コンダクタンスを測定し、「すすぎ後のコンダクタンス÷すすぎ前のコンダクタンス」をすすぎ後の保湿能として求めた。

【0045】＜感触＞各試料0.2%を含む5%ミリスチン酸カリウム水溶液を調製する。手のひらにその溶液2mlをとり、よく泡立てた後、流水ですすぎでタオルで水を拭き取る。約5分後の手のひらの感触を、下記基準に従って評価した。

・しっとり感

○：しっとりしている

△：ややしっとりしている

×：しっとりしない

・べたつき感

○：べたつかない

50 △：あまりべたつかない

×：べたつく
【0046】

*【表1】

*

			保湿能	すすぎ 後の保 湿能	感 触	
					しっとり感	べたつき感
本発明品	1	実施例 1 の重合体	1. 5	1. 5	○	○
	2	実施例 2 の重合体	1. 6	1. 6	○	△
	3	実施例 3 の重合体	1. 4	1. 4	△	○
	4	実施例 4 の重合体	1. 4	1. 4	○	△
	5	実施例 5 の重合体	1. 3	1. 3	△	○
	6	実施例 6 の重合体	1. 3	1. 3	△	○
	7	実施例 7 の重合体	1. 3	1. 3	△	○
	8	実施例 8 の重合体	1. 6	1. 6	○	○
比 較 品	1	ブランク（水）	1. 0	1. 0	×	○
	2	グリセリン	1. 7	1. 2	△	△
	3	カチオン化セルロース ^{*1}	1. 3	1. 3	△	×

*1：ボイズC-60H（花王社製）

【0047】表1に示す結果から明らかなように、本発明品は優れた保湿能を示し、しかもそれがすすぎ後にも保持されており、更にこれは良好な感触を与えるものであった。

【0048】

【発明の効果】本発明の親水性重合体は、皮膚や髪に適※

20※用した場合、保湿能に優れると共にその効果が汗や水によっても、また洗い流した後においても長時間にわたって持続し、しかも使用時・使用後の感触も良好であり、各種化粧品、洗浄剤組成物等の保湿剤として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C11D 3/37

識別記号

FI

C11D 3/37